

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-100488

(43)公開日 平成6年(1994)4月12日

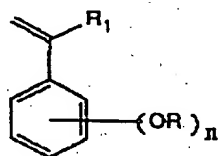
(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C 43/215		7419-4H		
43/225	C	7419-4H		
43/285		7419-4H		
43/29		7419-4H		
69/96	Z	9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数11 (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-125518	(71)出願人	390023146 チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト CIBA-GEIGY AKTIENGESELLSCHAFT スイス国 4002 バーゼル クリベックシュトラッセ 141
(22)出願日	平成5年(1993)4月28日	(72)発明者	アルフレッド スタインマン スイス国, 1724 ブラロマン, レルシーユ(番 地表示無し)
(31)優先権主張番号	1378/92-9	(74)代理人	弁理士 尊 経夫 (外2名)
(32)優先日	1992年4月29日		
(33)優先権主張国	スイス(CH)		

(54)【発明の名称】 ポリスチレンを基材としたフォトレジスト材料

(57)【要約】



【構成】 次式(I)

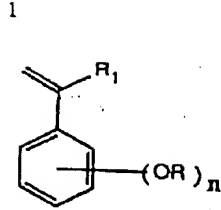
(I)

(式中、 R_1 はH、メチル基またはハロゲン原子を、 n は2または3を表し、 R はC数1-6のアリール基、ベンジル基、2-テトラヒドロフラン基、2-テトラヒドロピラン基、C1-6のアリールカルボニル基、フェニルカルボニル基またはベンジルオキシカルボニル基を表し、あるいは、2つのOR基が互いにortho位である場合、2つのR基は一緒になって4個までのC数1-6のアリール基で置換されていてもよいエチレン基を形成するかまたはC数1-6のア

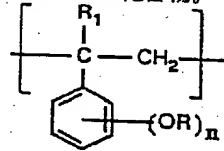
ルキリデン基を形成する。)で表される化合物及び該化合物を他の不飽和モノマーの不在または存在下で重合した分子量(Mw) 10^3 ないし 10^5 を持つポリマー。

【効果】 上記ポリマーは高い解像性と良好なコントラストをもつ、特に集積回路製造用のポジ型フォトレジスト材料として優れている。

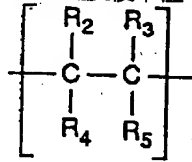
【特許請求の範囲】



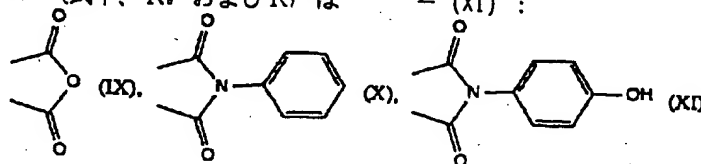
(式中、R₁ は水素原子、メチル基またはハロゲン原子を表し、nは2または3を表し、およびRは炭素原子数1ないし6のアルキル基、ベンジル基、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基、炭素原子数1ないし6のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基またはベンジルオキシカルボニル基を表し、あるいは、2つの置換基ORが互いにオルト位である場合、2つの置換基Rは一緒になって4個までの炭素原子数1ないし6のアルキル基で置換されていてもよいエチレン基を形成するかまたは炭素原子数2ないし6のアルキリデン基を形成する。) で表される化合物。



(式中、R₁、Rおよびnは請求項1で定義されたものを表す。) で表される構造反復単位の100ないし5m



(式中、R₁ およびR₂ は互いに独立して水素原子、未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、あるいは未置換のまたはハロゲン原子、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基もしくはニトロ基で置換されたフェニル基またはナフチル基を表し、ならびにR₃ およびR₄ は互いに独立して水素原子もしくはハロゲン原子、未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換された炭素原子数1ないし12のアルキル基を表すか、あるいは未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基、炭素原子数1ないし4のアルキル基もしくは炭素原子数1ないし4のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基またはベンジル基を表し、あるいは-OR₅、-COOR₅ および-COR₅ (式中、R₅ およびR₆ は



【請求項1】 次式 (I)

(I)

【請求項2】 R₁ が水素原子を表し、nが2を表しおよび両方の置換基ORがビニル基に対して3、4-位または3、5-位である請求項1に記載の式 (I) で表される化合物。

【請求項3】 Rが第三ブトキシカルボニル基、2-テトラヒドロフラニル基または2-テトラヒドロピラニル基である請求項2に記載の式 (I) で表される化合物。

【請求項4】 分子量 (Mw) 10³ ないし10⁶ を持ち (ゲル浸透クロマトグラフィーにより決定) および、ポリマー中に存在する構造単位の総量に基づいて式 (VI)

(VII)

o 1%、ならびに式 (VIII)

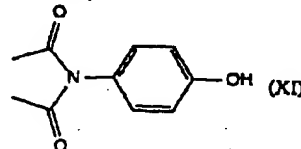
(VIII)

互いに独立して水素原子、未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換された炭素原子数1ないし12のアルキル基を表し、あるいは未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1ないし4のアルキル基もしくは炭素原子数1ないし4のアルコキシ基で置換されたフェニル基またはナフチル基を表し、およびR₇、R₈ はR₅ と同じ意味を持つか、または基：



(式中、R₅ およびR₆ は互いに独立してR₅ と同じ意味を持つ。) を表す。) からなる群から選択された基を表し、あるいはR₅ およびR₆ が一緒になって式 (IX)

- (XI) :

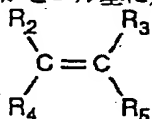


3

で表される2個の基を表す。)で表される構造反復単位95ないし0mol%を含有するポリマー。

【請求項5】 式(VII)で表される構造反復単位100ないし20mol%および式(VIII)で表される構造反復単位80ないし0mol%を含有する請求項4に記載のポリマー。

【請求項6】 R_1 が水素原子を表し、 n が2を表しおよび両方の置換基ORがビニル基に対して3, 4-位ま



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は請求項4で定義された意味を表す。)で表される化合物との混合物をラジカル重合させることからなる、請求項4に記載のポリマーの製造方法。

【請求項9】 (a) 請求項4に記載のポリマーおよび (b) 化学線への露光により酸を発生する物質からなる放射線感受性組成物。

【請求項10】 成分(b)がトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナートまたはトリフェニルスルホニウムトリフルオロスルホネートからなる群から選択される請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 集積回路製造用のフォトレジストとしての請求項9に記載の組成物の使用方法。

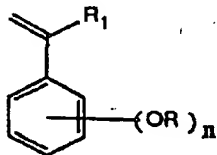
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なスチレン誘導体、それから製造したホモ-およびコポリマー該ポリマーを含有する放射線-感受性組成物、ならびに印刷回路を製造するためのフォトレジストとしてのその組成物の使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ディープUV (deep-UV) 範囲(DUV、波長約200-300nm)による平板印刷用に適当なポリ[p-第三ブトキシカルボニルオキシスチレン]およびオニウム塩に基づくポジ-およびネガ-型フォトレジスト組成物は特に米国特許US-A-4491628号に開示されている。



(式中、 R_1 は水素原子、メチル基またはハロゲン原子を表し、 n は2または3を表し、およびRは炭素原子数1ないし6のアルキル基、ベンジル基、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基、炭素原子数1ないし6のアルコキシカルボニル基、フェノキシカ

4

または3, 5-位である、式(VII)で表される構造反復単位を含有する請求項4に記載のポリマー。

【請求項7】 式(VII)におけるRが第三ブトキシカルボニル基、2-テトラヒドロフラニル基または2-テトラヒドロピラニル基を表す請求項4に記載のポリマー。

【請求項8】 請求項1に記載の式(I)の化合物または式(I)の化合物とその中に95mol%までの量で存在する式(XII)

(XII)

【0003】 ポリ[p-2-テトラヒドロピラニルオキシ]スチレンを含む同様のレジストはヨーロッパ特許EP-A-342498号に開示されている。

【発明が解決しようとする課題】

【0004】 これらの組成物はしかし、高い露光エネルギーを要求し、それは印刷回路の工業的製造では不利である。

【0005】 刊行物、S. A. M. ヘスプ (S.A.M. Hes p)、N. ハヤシおよびT. ウエノ著、J. Appl. Pol. Sci. 42, 877 (1991), "Tetrahydropyranyl- and Furanyl-Protected Polyhydroxystyrene in Chemical Amplification Systems" (化学的増幅系におけるテトラヒドロピラニル-およびフラニル-で保護されたポリヒドロキシスチレン) では、ポリ[p-(テトラヒドロフラニルオキシ)スチレン]およびポリ[p-(テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]が、高い感受性およびサブミクロン領域における高い解像性を持つポジ型フォトレジストの製造に適当であることを開示している。しかし、本刊行物で開示されたフォトレジストは純粋なアルカリ水溶媒体で現像できず、n-プロパノールの添加を伴う場合のみ現像される。

【課題を解決するための手段】

【0006】 水性アルカリ媒体で現像可能なポジ型フォトレジストが、ベース樹脂として、芳香環が2または3個の酸発生性基により置換されたポリスチレンを使用することによって得られることが今や見出された。

【0007】 従って、本発明は式I

(I)

ルボニル基またはベンジルオキシカルボニル基を表し、あるいは、2つの置換基ORが互いにオルト位である場合、2つの置換基Rは一緒になって4個までの炭素原子数1ないし6のアルキル基で置換されていてもよいエチレン基を形成するかまたは炭素原子数2ないし6のアル

40

50

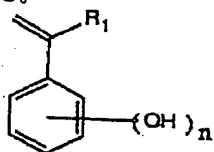
キリデン基を形成する。)で表される化合物に関する。

【0008】ハロゲン原子としての R_1 は好ましくは塩素原子または臭素原子である。

【0009】炭素原子数1ないし6のアルキル基または炭素原子数1ないし6のアルコキシカルボニル基として定義された R は直鎖または、好ましくは、枝分かれした基である。

【0010】炭素原子数1ないし6のアルキル基の実例はメチル基、エチル基、 n プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基または、好ましくは第三ブチル基である。

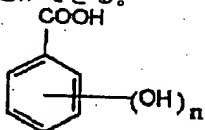
【0011】炭素原子数1ないし6のアルコキシカルボニル基は代表的にはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 n -ペントキシカルボニル基、ネオペントキシカルボニル基、 n -ヘキソキシカルボニル基、または好ましくは第三ブトキシカルボニル基である。



(式中、 R_1 および n は式 (I) で定義されたものを表す。) で表されるジ-またはトリヒドロキシ化合物から合成できる。

【0017】 R が炭素原子数1ないし6のアルキル基またはベンジル基である式 (I) の化合物は、式 (II) で表される化合物と相当するアルキルもしくはベンジルハライドまたはトシレート、または硫酸ジアルキルもしくはジベンジルとをアルカリ溶液中で反応させることにより製造できる。

【0018】 R が炭素原子数1ないし6のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基もしくはベンジロキシカルボニル基である式 (I) で表される化合物は、塩基の存在下、相当するジアルキル、ジフェニルおよびジベンジルカーボネートとの反応により式 (II) で表される化合物から得ることができる。



(式中、 n は2または3を表す。) で表されるジ-またはトリヒドロキシ安息香酸から製造できる。

【0022】本反応では、式 (III) のジ-またはトリヒ

【0012】未置換のまたは置換されたエチレン基は代表的にはエチレン基、プロピレン基、1, 2-ジメチルエチレン基およびテトラメチレン基である。

【0013】炭素原子数2ないし6のアルキリデン基は代表的にはエチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基である。

【0014】式 (I) の好ましい化合物は、 R_1 が水素原子を表し、 n が2を表しおよび両方の置換基 OR がビニル基に対して3, 4-位または3, 5-位である化合物である。

【0015】式 (I) の特に好ましい化合物は、 R_1 が水素原子を表し、 n が2を表しおよび両方の置換基 OR がビニル基に対して3, 4-位または3, 5-位であり、 R が第三ブトキシカルボニル基、2-テトラヒドロフラニル基または2-テトラヒドロピラニル基である化合物である。

【0016】式 (I) の化合物は公知の方法により式 (II)

(II)

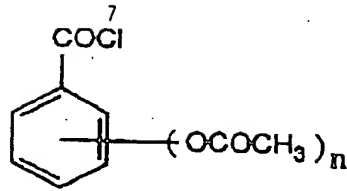
【0019】 R が2-テトラヒドロピラニル基もしくは2-テトラヒドロフランニル基である式 (I) で表される化合物は、2, 3-ジヒドロフランもしくは2, 3-ジヒドロピランとの酸溶液中での反応により式 (II) で表される化合物から製造できる。

【0020】 R が一緒になって、4個までの炭素原子数1ないし6のアルキル基で置換されていてもよいエチレン基を形成する、または炭素原子数2ないし6のアルキリデン基を形成する、式 (I) の化合物は相当するアルデヒドまたはケトンとの酸条件下での反応により2個のオルト位の OH 基を持つ式 (II) で表される化合物から得ることができる。

【0021】式 (II) で表される化合物は多段階合成により式 (III)

(III)

ドロキシ安息香酸は、第一段階で無水酢酸と反応させて相当するジ-またはトリアセトキシ安息香酸にし、そして次に塩化チオニルにより式 (IV)



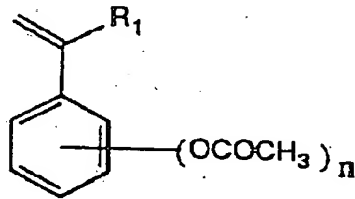
(IV)

で表される酸塩化物に転化する。

〔0023〕式 (IV) で表される酸塩化物と、第三アミンおよび式 (V)



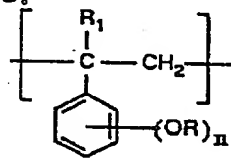
(V) 10



(VI)

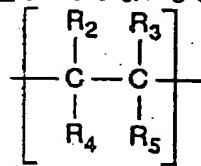
(式中、R₁ および n は式 (I) に対して定義されたものと同じである。) で表されるジ-またはトリアセトキシスチレンを得る。

〔0024〕幾つかの場合では式 (II) で表される化合物はまた殆ど苦心することのない合成により得ることも可能である。例えば 3, 4-ジヒドロキシスチレンは市販のカフェー酸 (3, 4-ジヒドロキシケイヒ酸) の脱カルボン化により合成できる。



(VII)

(式中、R₁、R および n は記述の意味を表す。) で表される構造反復単位の 100 ないし 5 mol %、ならび



(VIII)

(式中、R₂ および R₃ は互いに独立して水素原子、未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表すか、あるいは未置換のまたはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基もしくはニトロ基で置換されたフェニル基またはナフチル基を表し、ならびに R₄ および R₅ は互いに独立して水素原子もしくはハロゲン原子、未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換された炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表すか、あるいは未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基もしくは炭素原子数 1

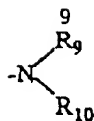
(式中、R₁ は式 (I) に対して定義されたものと同じである。) との反応で、公知の方法によりケン化されて式 (II) のジ-またはトリヒドロキシスチレンが得られる式 (VI)

〔0025〕新規な式 (I) の化合物は公知の方法によりオレフィン系不飽和モノマーのの不在下または存在下で重合できる。

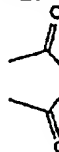
〔0026〕本発明はまた分子量 (Mw) 10⁴ ないし 10⁶ を持ち (ゲル浸透クロマトグラフィーにより決定) および、ポリマー中に存在する構造単位の総量に基づいて式 (VII)

に式 (VIII)

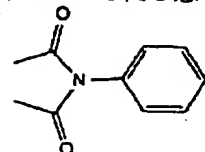
ないし 4 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基またはベンジル基を表し、あるいは -OR₁、-COOR₁ および -COR₁ (式中、R₁ および R₂ は互いに独立して水素原子、未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基もしくはニトロ基で置換された炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表し、あるいは未置換のまたはハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基もしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基で置換されたフェニル基またはナフチル基を表し、および R₃ は R₂ と同じ意味を持つか、または基:



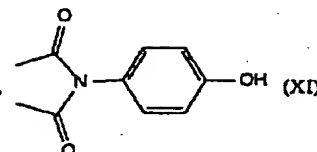
(式中、R、およびR₁₀は互いに独立してR、と同じ意



(IX)



(X)



(XI)

で表される2価の基を表す。) で表される構造反復単位 10 95ないし0mol%を含有するポリマーにも関する。

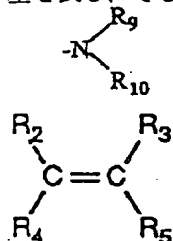
【0027】アルキル基として定義された式(VIII)の構造単位におけるR₁、R₂、R₃およびR₄は直鎖または分枝鎖であり、好ましくは直鎖のアルキル基である。

【0028】ハロゲン置換基は好ましくは塩素原子もしくは臭素原子である。

【0029】置換されていないまたは置換されたアルキル基は代表的には、メチル基、エチル基、2-クロロエチル基、2-ニトロエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、n-ペンチル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、6-ニトロヘキシル基または9-ブロモノニル基である。

【0030】置換されたフェニルまたはナフチル基の実例は、o-、m-もしくはp-クロロフェニル基、o-、m-もしくはp-トリル基、キシリル基、2-ニトロフェニル基またはα-クロロナフチル基である。

【0031】式(VIII)の構造単位におけるR₁、R₂、およびR₃は互いに独立して好ましくは、水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基またはフェニル基を表し、そしてR₄は好ましくはハロゲン原子、フェニル基もしくはベンジル基、または-OR₁、-COOR₁、および-COR₁。(式中、R₁、R₂、およびR₃は互いに独立して水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基またはフェニル基を表し、そしてR₄はまた基：



(式中、R₁、R₂、R₃、およびR₄は上記で定義された意味を表す。) で表される化合物との混合物をラジカル重合させることからなる。

【0038】ラジカル重合は異なる技術で行うことができる。これらの技術は特に、S. サンドラー(S. Sandler)およびW. カロ(W. Karo)著、"Polymer Synthesis"

味を持つ。)を表す。) からなる群から選択された基を表し、あるいはR、およびR₁、が一緒になって式(IX) - (XI) :

(R、およびR₁₀はそれぞれ互いに独立してR、の好ましい意味を表す。) であってもよい。) からなる群から選択された基である。

【0032】新規なポリマーは好ましくは分子量Mw 5000ないし500000、最も好ましくは20000ないし150000をもつ。

【0033】新規なポリマーはまた好ましくは式(VII)で表される構造反復単位100ないし20mol%最も好ましくは100ないし50mol%および式(VIII)で表される構造反復単位80ないし0mol%最も好ましくは50ないし0mol%を含有する。

【0034】とりわけ好ましいポリマーは式(VII)で表される構造反復単位100mol%を含有する。

【0035】非常に特別に好ましい本発明のポリマーは、R₁が水素原子を表し、nが2を表しおよび両方の置換基ORがビニル基に対して3、4-位または3、5-位である、式(VII)で表される構造反復単位を含有するポリマーである。

【0036】式(VII)におけるRは第三ブトキシカルボニル基、2-テトラヒドロフラニル基または2-テトラヒドロピラニル基であるものが好ましい。

【0037】本発明はさらに、ポリマー中に存在する構造単位の総量に基づいて式(VII)で表される構造反復単位の100ないし5mol%および式(VIII)で表される構造反復単位95ないし0mol%を含有するポリマーの製造方法に関し、該方法は、式(I)の化合物または式(I)の化合物とその中に95mol%までの量で存在する式(XII)

(XII)

、1-3巻、1968、アカデミック出版(Academic Press)、ニューヨークにより開示されている。標準的な重合方法は特に塊重合または溶媒、乳化、懸濁もしくは沈澱重合である。

【0039】式XIIで表される化合物は公知であり、あるものは市販されている。エチレン、ポリビレンような

オレフィンの他の式XIIの化合物の例は特にビニル化合物である。そのようなモノマーの例はスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセチルスチレンまたはp-ヒドロキシスチレンのようなスチレンタイプ；アクリル酸、メチルアクリレート、アクリルアミド、相当するメタクリル化合物、メチルマレエート、マレイミド、p-ヒドロキシフェニルマレイミドまたは第三ブチル-4-ビニルベンゾエートを含む α 、 β -不飽和酸そのエステルまたはアミド；塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンのようなハロゲン含有ビニル化合物；酢酸ビニルのようなビニルエステル；あるいはメチルビニルエーテルもしくはブチルビニルエーテルのようなビニルエーテルである。

【0040】さらに適当な化合物は塩化アリル、臭化アリルまたはシアン化アリルのようなアリル化合物を含む。

【0041】重合は通常、ラジカル重合の慣用の開始剤の1つにより開始される。このような開始剤は、熱開始剤例えばアゾ化合物代表的にはアゾイソブチロニトリル(AIBN)、または過酸化化合物都合良くは過酸化ベンゾイル、またはラドックス開始剤系例えばアセチルアセトン酸鉄(III)、ベンゾインおよび過酸化ベンゾイルの混合物、または光化学ラジカル形成剤例えばベンゾインもしくはベンジルメチルケタールである。

【0042】重合は好ましくは溶液中で行われる。反応温度は通常10℃ないし200℃、好ましくは40℃ないし150℃、最も好ましくは40℃ないし100℃の範囲にある。

【0043】いかなる溶媒の存在も反応条件下で不活性であるべきである。適当な溶媒は芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、ケトンおよびエーテルである。このような溶媒の代表例はベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、塩化エチレン、塩化プロピレン、塩化メチレン、クロロホルム、メチルエチルケトン、アセトン、クロロヘキサノン、ジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランである。

【0044】初めから言及しているように、本発明のポリマーは非常に高感受性をもつDUVフォトレジストのための非常に有用なベース樹脂である。

【0045】従って、本発明はまた、a)ポリマー中に存在する構造単位の総量に基づいて式(VII)で表される構造反復単位の100ないし5mol%および式(VII I)で表される構造反復単位95ないし0mol%を含有するポリマーおよび

b)化学線への露光で酸を発生する物質からなる放射線感受性組成物をも提供する。

【0046】非常に多くの化合物が光への露光すると酸を発生する放射線感受性成分b)として公知である。これらの化合物は例えばジアゾ法において使用されるジ

アゾニウム塩、公知のポジ型の複写組成物に使用されるo-キノンジアジド、または照射に対しハロゲン化水素酸を形成するハロゲン化合物もまた含有する。このタイプの化合物は例えば、米国特許US3,515,552号または3,536,489号または3,779,778号および独国特許DE-OS2718259号、2243621号または2610842号中で開示されている。

【0047】本発明の特別に適当な組成物の放射線感受性成分b)はヨードニウム塩またはスルホニウム塩からなる群から選択された光開始剤である。このような化合物は例えば"UV-Curing, Science and Technology" (編者: S. P. パッパス (S.P. Pappas), テクノロジー マーケティング社 (Technology Marketing Corp.), ウェストオーバーロード 642 (Westover Road 642), スタンフォード, コネチカット州, USA) に記述されている。

【0048】スルホキソニウム塩はまた放射線感受性化合物として使用できる。この様な塩は、例えばヨーロッパ特許EP35969号またはヨーロッパ特許EP-A-44274号および54509号に記載されている。特にディープUV領域を吸収する脂肪族スルホキソニウム塩に言及している。

【0049】化学線で照射した時にスルホン酸を発生する化合物を使用することも可能である。このような化合物はそれ自体公知であり、例えば英国特許GB-A2120263号、ヨーロッパ特許EP-A84515号；37512号もしくは58638号ならびに米国特許US-A-4,258,121号または4,371,605号に記載されている。

【0050】放射線感受性、酸放出性成分B)として塩が使用される場合、該塩は好ましくは有機溶媒に可溶である。最も好ましくは、これらの塩は、例えばヒドロフルオロオウ酸、ヘキサフルオロ燐酸、ヘキサフルオロヒ酸もしくはヘキサフルオロアンチモン酸のような錯酸 (complex acid) との生成物である。

【0051】成分b)としてヨードニウム塩、スルホニウム塩もしくはスルホキソニウム塩を使用することは好ましい。

【0052】最も好ましくは、成分(b)はトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナートまたはトリフェニルスルホニウムトリフルオロスルホネート (トリフェニルスルホニウムトリフラート) からなる群から選択される。

【0053】新規な組成物は好ましくは、成分(a)および(b)の総量に基づいて、成分(a)85-99重量%、最も好ましくは92-98重量%、および成分(b)1-15重量%、最も好ましくは2-8重量%を含む。

【0054】 所望ならば、新規な放射線感受性組成物にバインダー(c)を加えてもよい。本添加は感光性組成物が液体もしくは低粘性配合物である場合特に有効である。

【0055】 バインダー(c)の量は成分(a)、

(b)および(c)の総量に基づいて30-90重量%、好ましくは60-90重量%であってよい。

【0056】 バインダーの選択は使用する分野および、例えば水性および水性アルカリ溶媒系での現像される能力、基材への接着または吸収性のような要求される特性に依存する。

【0057】 適当なバインダー(c)は代表的にはアルデヒド、好ましくはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラアルデヒド、特に最も好ましくはホルムアルデヒド、ならびにフェノールから誘導されたノボラックである。これらのバインダーのフェノール系成分は好ましくはフェノールそれ自体および例えば1または2個の塩素原子により置換された、好ましくはp-クロロフェノールのようなハロゲン化フェノールであり、あるいは1または2個の炭素原子数1ないし9のアルキル基で置換されたフェノール、例えばo-, m-もしくはp-クレゾール、キシレノール、p-第三ブチルフェノールまたはp-ニルフェノールである。好ましいノボラックのフェノール成分はまたp-フェニルフェノール、レゾルシノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンまたは2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【0058】 これらのノボラックのフェノール系ヒドロキシ基の幾つかは、クロロ酢酸、イソシアネート、エポキシドもしくは無水カルボン酸で変性されてよい。

【0059】 さらに適当なバインダーはポリ(4-ヒドロキシスチレン)または無水マレイン酸とスチレンもしくはビニルエテルもしくは1-アルケンとのコポリマーである。適当なバインダーはまた：ホモおよびコポリマー系アクリレートおよびメタクリレート、例えばメチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸のコポリマー、アルキル部分が1ないし20個の炭素原子数をもつポリ(アルキルメタクリレート)またはポリ(アルキルアクリレート)である。

【0060】 バインダーとして、アルカリ可溶物質、都合良くは(非変性または上記の変性)ノボラック、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、無水マレイン酸とスチレンもしくはビニルエテルもしくは1-アルケンとのコポリマーならびにアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステルと、エチレン性不飽和酸例えばメタクリル酸またはアクリル酸とのコポリマーを使用するのが好ましい。

【0061】 ジアゾケトンに基づくポジ系に対して慣用されるのと同様に、アルカリ可溶バインダーに、他の樹脂を添加できる。これら追加の樹脂は代表的にはポリ

ビニルアセテート、ポリアクリレート、ポリビニルエテルもしくはポリビニルピロリドンのようなビニルポリマーを含有する。しかし、通常アルカリ可溶バインダーの量に基づいて20重量%以下の量の追加の樹脂が添加される。

【0062】 本発明の組成物はさらに安定剤、顔料、染料、充填剤、接着促進剤、流れ調節剤、湿潤剤および可塑剤のような慣用の改良剤を含むことができる。適用に対しては、組成物はまた適当な溶媒に溶解もできる。

【0063】 本発明の組成物は、その上に画像様露光(image-wise exposure)による画像を生成することが望まれる、あらゆる種類の基材、例えば木材、布地、紙、セラミック、ガラス；ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィンもしくはセルロースアセテートのような好ましくはフィルムの形態であるブラクチック材料、ならびに金属例えばAl、Cu、Ni、Fe、Zn、MgもしくはCoおよびGaAs、SiもしくはSiO₂の基材に対してコーティング剤として優れた適合性を持つ。

【0064】 基材は都合良くは新規な組成物の溶液または懸濁液により調整できる。

【0065】 溶媒および原液の選択は主に組成物の性質およびコーティングの方法に依存する。溶液は公知のコーティングの方法例えばスピンコーティング法、浸漬法、ドクター塗布法、カーテン塗布法、ブラッシング法、噴霧法およびリバースローラー塗布法により基材に均一に適用される。一時的に可撓性の支持体に感光性層を適用し、次いで積層手段による層転写(layer transfer)により最終的な基材例えば銅張り回路版(copper-clad circuit board)にコーティングすることも可能である。

【0066】 基材の含浸量(add-on)(層厚)及び性質は所望する用途次第である。本発明の組成物の特別な利点は、広範な様々な層厚で使用できることである。この厚さの範囲には、約0.5 μmから100 μm以上の値が含まれる。ナフトキノンジアジドに基づく都合のよいポジ作用系により、層厚は好ましい10 μmより小さいものが使用できる。

【0067】 本発明の組成物の可能な用途は、電子分野におけるフォトレジスト(電気製版レジスト(galvanoresist)、放電レジスト(discharge resist)、はんだレジスト(solder resist))として、オフセット板又はスクリーン印刷用型(screen printing forms)のような印刷板の製造、モールドエッチング(mould etching)、又は集積回路の製造におけるマイクロレジストとしてである。

【0068】 新規なフォトレジスト組成物は非常に高い解像性(サブミクロン領域)を特徴とする。ベース樹脂(a)がスチレン単位当り2または3の酸発生基を含むため、露光したおよび露光してないフォトレジスト領域間の溶解度の相違およびこのため所望のコントラストが

比較可能な公知のフォトレジスト系のものよりも大きい。この理由により新規なフォトレジスト組成物は特にマイクロチップを製造するのに適当である。よってさらに本発明は集積回路を製造するフォトレジストとしての新規なフォトレジスト組成物の使用方法に関する。

【0069】多大な有益性に従って可能な基材および加工条件は広く異なっておりよい。

【0070】ポリエステル、セルロースアセテート又はプラスチックコート紙から作られたシートは、例えば情報の写真記録のために使用される。特に処理されたアルミニウムはオフセット印刷型に使用され、また銅張り積層板は印刷回路の製造に使用され、そしてシリコンウェーハは集積回路を製造するのに使用される。層厚は、写真材料及びオフセット印刷型のためには約0.5 μm ないし10 μm であり、また印刷回路のためには1ないし100 μm である。

【0071】基材がコートされた後、溶媒は通常、乾燥により除去され、基材上にフォトレジストの層が得られる。

【0072】慣用方法による該材料の画像様露光の後、フォトレジストの露光領域が現像液で洗い流される。

【0073】現像液の選択は、フォトレジストのタイプまたは光分解生成物のタイプに依存する。現像液は塩基の水溶液からなるものであってもよく、該液には有機溶媒又はそれらの混合物を加えてもよい。

【0074】特に好ましい現像液は、ナフトキノンジアジド層の現像に使用される水溶性アルカリ溶液である。これらの溶液には特にアルカリ金属の珪酸塩、リン酸塩、水酸化物、炭酸塩及び炭酸水素塩が含まれる。これらの溶液は更に少量の湿潤剤および／または有機溶剤を含んでいてよい。

【0075】現像剤液体に加えることができる代表的な有機溶媒はシクロヘキサノン、2-エトキシエタノール、トルエン、アセトン、ならびにこのような溶媒の2種のまたはそれ以上の混合物である。

【0076】表現「画像様」露光は、予め決められたパターン例えば写真透明度を有するフォトマスクを通す露光、画像を形成させるコート基材の表面上へのコンピュータ制御により動かされるレーザービーム光による露光、ならびにコンピュータ制御電子ビームによる露光、または吸収体マスクを通すX線による処理を意味する。

【0077】適当な放射線源は基本的にDUV領域(約200ないし300 nm)の放射線を放射するすべてのランプである。点光源、並びに反射ランプ配列が好適である。このような光源の代表例はカーボンアーク灯、キセノンアーク灯、ハロゲン原子でドープ塗布されていてもよい(金属ハロゲンランプ)水銀蒸気ランプ、蛍光灯、アルゴングローランプ、電子閃光ランプ、写真投光灯、電子ビーム及びX線である。ランプと画像材料との間の距離は、用途及びランプのタイプおよび強さに依存

して変化でき、例えば2 cmないし150 cmである。特に好適な光源はレーザー光源、例えばアルゴンイオンレーザーまたはクリプトンイオンレーザーである。レーザー光を作るレジストは、制御されたレーザービームがフォトリマー層に直接描くので、マスクなしでも照射され得る。本発明の組成物の高い感受性はここでは非常に有利であり、相対的に低い強さで高い書き込み速度を可能にする。この方法は、電子工業用の印刷回路、平板印刷法のオフセット板又はレリーフ印刷板並びに写真画像記録材料を製造するのに使用することができる。レジストの高い感受性はまた、非常に短い露光時間が所望されるようなDUVステッパー(stripper)による照射に対しても有利である。

【0078】

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。

1. モノマーの製造

実施例1: 3, 4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン

a) 3, 4-ジヒドロキシスチレンの製造

カフェ酸200 g (1.11 mol) をジメチルホルミアミド1.2 リットルに溶解し、そして溶液を3時間150°Cで攪拌する。室温に冷却後、溶液を水3 kgに注ぎ、塩化ナトリウムで飽和し酢酸エチルで2回抽出する。有機相を2% NaHCO₃ 溶液で、続いて水で洗浄し、Na₂SO₄ 上で乾燥し、蒸発により濃縮する、トルエンから再結晶できる高粘稠液体120 g (80%)を得る。この物質は、しかし十分に純粋であり、再結晶化なしにさらに加工できる。

元素分析:

計算値: C 70.52 H 5.97

実測値: C 70.25 H 6.02

¹H-NMR (CDCl₃ / DMSO):

δ = 4.99; 5.03; 5.44; 5.51 ppm (dd, 2H)

δ = 6.47; 6.50; 6.53; 6.56 ppm (m, 1H)

δ = 6.66-6.74; 6.74; 6.89 ppm (m, 3H)

δ = 8.53 ppm (s, 1H)

δ = 8.63 ppm (s, 1H)

【0079】 b) 3, 4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン

a) で製造した3, 4-ジヒドロキシスチレン100 g (0.73 mol) にジヒドロピラン320 g (3.8 mol) および濃塩酸数滴を加える。反応混合物を12時間40°Cで攪拌する。溶液をジエチルエーテルで稀釈し氷上に注ぐ。有機相を1N NaOHで洗浄し、乾燥し、そして活性炭で処理する。ろ過およびろ液の濃縮後、4:1ヘキサン/酢酸エチル混合物によるシリカゲ

ル上のクロマトグラフィーされた無色の粘稠液体が得られる。

収量: 111 g (50%)

元素分析

計算値: C 71.03 H 7.95

実測値: C 70.86 H 8.18

¹H-NMR (CDCl₃/DMSO):

δ = 1.62-2.05 ppm (m, 12H)

δ = 3.57-3.63 ppm および

3.86-4.12 ppm (m, 4H)

δ = 5.11-5.14 ppm および

5.57-5.63 ppm (m, 2H)

δ = 5.41-5.46 ppm (m, 2H)

δ = 6.57-6.66 ppm (m, 1H)

δ = 6.97-7.24 ppm (m, 3H)

(0080) 1, 2, 3, 4-ビス(2-テトラヒドロフラニルオキシ)スチレン

3, 4-ジヒドロキシスチレン 38.1 g (0.28 mol) および 2, 3-ジヒドロキシフラン 118 g

(1.68 mol) に濃硫酸 5 滴を加えると直ちに発熱反応が始まる。溶液を 4 時間、50℃で攪拌し、続いて水およびジエチルエーテルの混合物に注ぐ。ジエチルエーテルで 2 回抽出後、有機相を 0℃において 1N NaOH で 3 回洗浄し、Na₂SO₄ 上で乾燥する。溶媒を蒸発により除去し、パルプチューブ中で蒸留することにより (155/0.02 トール) またはカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル 4:1) により精製される透明な液体を分離する。

収量: 47 g (61%)

元素分析

計算値: C 69.54 H 7.30

実測値: C 69.36 H 7.44

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.84-2.23 ppm (m, 8H)

δ = 3.89-4.12 ppm (m, 4H)

δ = 5.10; 5.15 ppm および

5.58; 5.64 ppm (m, 2H)

δ = 5.75 ppm (m, 2H)

δ = 6.57-6.66 ppm (m, 1H)

δ = 6.97-7.24 ppm (m, 3H)

(0081) 1, 3, 3, 4-ビス(第三ブトキシカルボニルオキシ)スチレン

3, 4-ジヒドロキシスチレン 38 g (0.28 mol) をテトラヒドロフラン 1 リットルに溶解し、そして溶液を 5℃で冷却する。攪拌および冷却しながら、混合物の温度を 5℃ないし 8℃の間に保ってカリウム第三ブチレート 63 g (0.56 mol) をインクレメントに 20 分にわたり加える。混合物を室温で 1 時間攪拌する。次に少量の THF 中のジ-第三ブチルカーボネート 135.3 g (0.62 mol) の溶液を滴下で加え

る。室温で約 3 時間攪拌した後、薄層クロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル 4:1) による分析は反応終了を示す。反応混合物を水 2 kg に注ぎ、ジエチルエーテルで 2 回抽出する。有機相を 1N NaOH でそして続いて水で 2 回洗浄し、乾燥する。溶媒をロータリーエバポレータ上で蒸発させ除く。粘稠性残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル 4:1) で精製する。

収量: 23 g (24%)

10 元素分析

計算値: C 64.27 H 7.19

実測値: C 63.90 H 7.03

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.52-1.56 ppm (m, 18H)

δ = 5.24; 5.28 ppm および

5.66; 5.72 ppm (m, 2H)

δ = 6.60-6.70 ppm (m, 1H)

δ = 7.19-7.30 ppm (m, 3H)

(0082) 1, 4, 3, 5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン

a) 3, 5-ジアセトキシ安息香酸の製造: 2, 5-ジヒドロキシ安息香酸 50 g (0.32 mol) を無水酢酸 100 ml に加える。冷却しながら、無水酢酸 60 ml 中の濃硫酸 10 滴の溶液を反応混合物の温度が 20℃ および 25℃の間に保持されるようにゆっくり滴下で加える。反応混合物を室温で 1 時間攪拌し次に水に注ぐと直ちに生成物が沈殿する。粗生成物を乾燥トルエンから再結晶化する。

収量: 52 g (57%)

30 融点: 160.4℃

元素分析:

計算値: C 55.47 H 4.23

実測値: C 55.56 H 4.24

¹H-NMR (CD₃OD):

δ = 2.28 ppm (m, 6H)

δ = 4.91 ppm (s, 1H)

δ = 7.18-7.20 ppm および

7.62-7.64 ppm (m, 3H)

(0083) b) 3, 5-ジアセトキシベンゾイルクロライドの製造

a) で製造された 3, 5-ジアセトキシベンゾイル安息香酸 833 g (3.5 mol)、塩化チオニル 1 kg (8.4 mol) およびジメチルホルムアミド 3 ml を酢酸エチル 5.3 リットルに溶解し、溶液を 70℃で加熱する。HCl および SO₂ の発生がもはや見られなくなるまで溶液をこの温度で攪拌する。溶媒の蒸発の後、粗生成物はシクロヘキサンから再結晶化される。

収量: 785 g (87%)

融点: 90℃

50 元素分析:

計算値: C: 51.48 H: 3.53 Cl: 13.81

実測値: C: 51.45 H: 3.68 Cl: 13.70

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 2.31 ppm (s, 6H)

δ = 7.27-7.29 ppm および

7.72-7.77 ppm (m, 3H)

[0084] c) 3, 5-ジアセトキシスチレンの製造: b) で製造した 3, 5-ジアセトキシベンゾイルクロライド 170 g (0.66 mol), N-ベンジルジメチルアニリン 89.6 g (0.66 mol) およびパラジウム (II) 1.5 g (6.6 mmol) をトルエン 1.7 リットルに溶解する。溶液をエチレンと 3 リットルオートクレーブ中で 95°C、10 時間、圧力 10 気圧で反応させる。その後、反応溶液を 1N HCl、1N NaOH および水で洗浄する。Na₂SO₄ 上で乾燥後、有機相を活性炭で脱色しそしてろ過する。ろ液を蒸発により濃縮し、さらに精製することなく次の工程を行える粘稠液 120 g (0.54 mol = 82%) を得る。分析のため、物質をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル 2:1) またはバルブチューブ (bulb tube) 蒸留 (140°C/0.02 トール) により精製できる。

元素分析:

計算値: C: 65.45 H: 5.49

実測値: C: 65.42 H: 5.56

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 2.24 ppm (s, 6H)

δ = 5.28; 5.32 ppm および

5.69; 5.75 ppm (m, 3H)

δ = 6.58-6.68 ppm (s, 1H)

δ = 6.81-7.00 ppm (s, 3H)

[0085] d) 3, 5-ジヒドロキシスチレンの製造: 攪拌および水で冷却しながら、3, 5-ジアセトキシスチレン 20 g (91 mmol) をメタノール 200 ml 中の水酸化カリウム 20 g (357 mmol) に、30°C の反応温度を超えないようにゆっくりと加える。数分後、薄層クロマトグラフィーがもはやエダクト (educt) の無いことを示す。反応混合物を氷水に注ぎそしてエーテルで洗浄する。水相を 0°C において硫酸で pH 1 まで酸性化する。エーテルで 2 回抽出を行った後、有機相を乾燥し、溶媒を蒸発により除去し、トルエンさら再結晶化できる固体 10 g (80%) を得る。

融点: 84°C

元素分析:

計算値: C: 70.58 H: 5.92

実測値: C: 70.26 H: 5.93

¹H-NMR (アセトン-d₆):

δ = 5.13; 5.17 ppm および

5.63; 5.69 ppm (m, 2H)

δ = 6.30; 6.44 ppm

δ = 6.54-6.63 ppm (m, 1H)

δ = 8.2 ppm (s, 2H)

[0086] e) 3, 5-ビス (2-テトラヒドロピラニルオキシ) スチレン: 濃塩酸 0.5 ml をジヒドロピラン 300 g 中の 3, 5-ジヒドロキシスチレン 80 g (587 mmol) に加え、反応混合物を 2 時間、40°C で攪拌する。混合物を氷水に注ぎ、エーテルで 2 回抽出する。有機相を 0°C で 1N NaOH で 3 回洗浄し、乾燥し、そして蒸発により濃縮する。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル 4:1) により精製し、粘稠性液体 110 g (62%) を得る。

元素分析:

計算値: C: 71.03 H: 7.95

実測値: C: 70.96 H: 8.03

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.54-2.04 ppm (m, 12H)

δ = 3.52-3.95 ppm (m, 4H)

δ = 5.19; 5.23 ppm および

5.67; 5.73 ppm (m, 2H)

δ = 5.39-5.43 ppm (m, 2H)

δ = 6.57-6.67 ppm (m, 1H)

δ = 6.70-6.76 ppm (m, 3H)

[0087] f) 3, 5-ビス (2-テトラヒドロフラニルオキシ) スチレン

3, 4-ジヒドロキシスチレン 45 g (330 mmol) および 2, 3-ジヒドロピラン 140 g の混合物に濃塩酸 5 滴を添加すると、直ちに発熱反応が起こる。混合物を約 3 時間 40-45°C で攪拌し、氷水上に注ぐ。エーテルで 2 回抽出後、有機相を 1N NaOH で 3 回洗浄し、乾燥し、活性炭で処理し、そしてろ過する。溶媒を蒸発により除去してカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル 4:1) で精製される透明液体を分離する。

収量: 40 g (44%)

元素分析:

計算値: C: 69.55 H: 7.30

実測値: C: 69.07 H: 7.59

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.84-2.17 ppm (m, 8H)

δ = 3.82-4.07 ppm (m, 4H)

δ = 5.19; 5.23 ppm および

5.67; 5.73 ppm (m, 2H)

δ = 5.77-5.80 ppm (m, 2H)

δ = 6.56-6.64 ppm (m, 1H)

δ = 6.64-6.73 ppm (m, 3H)

[0088] g) 3, 5-ビス (第三ブチルオキシカルボニルオキシ) スチレン

THF 1 リットル中の 3, 5-ジヒドロキシスチレン

21

43 g (320 mmol) を窒素雰囲気下で反応器に入れ、5℃に冷却する。次にカリウム第三ブチレート72 g を反応混合物の温度が7℃を超えないようにゆっくりと5分間にわたって加える。混合物を1時間室温で攪拌する。その後ジ-第三ブチルカルボネート153 g (700 mmol) を添加する。混合物を2時間室温で攪拌し、氷上に注ぎ、エーテルで2回抽出する。有機相を1 N NaOHで2回、そして水で2回洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥し、蒸発により濃縮する。残渣をヘキサンから再結晶化し、融点69℃の結晶性物質40 g (37%) を得る。

元素分析:

計算値: C: 64.27 H: 7.19

実測値: C: 64.20 H: 7.31

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.55 ppm (m, 18H)

δ = 5.29; 5.33 ppm および

5.71; 5.77 ppm (m, 2H)

δ = 6.60-6.69 ppm (m, 1H)

δ = 6.97-7.09 ppm (m, 3H)

[0089] II. 1. ポリマーの合成

II. 1. ポリ[3, 4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]

トルオール310 g 中の3, 4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン120 g (395 mmol) 溶液に、アゾビスイソブチロニトリル0.65 g を添加する。溶液を真空/窒素ラインにより酸素のない状態にする。混合物を窒素下で16時間70℃で攪拌する。ポリマーはn-ヘキサンに注ぐことで沈澱させ、THF/n-ヘキサンから再結晶化される。高真空中で乾燥して白色粉末77 g (63%) を得る。

元素分析:

計算値: C: 71.03 H: 7.95

実測値: C: 70.83 H: 8.06

TGA分析は、約220℃で約56%の減量を示し、ジヒドロピランの熱除去を示す。DSC分析は同様にジヒドロピランの除去を因とする261℃における吸熱ピークを示す。分子量Mn=20000およびMw=61000ならびに3の分子量分布はTHFにおけるゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定される。

紫外線吸収: 石英上のポリマーの1 μm厚フィルムは250 nmで0.12の吸収を示す。ポリマーはそれゆえDUV平板印刷法で使用するのに適している。

[0090] II. 2. ポリ[3, 5-ビス(テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン]

3, 5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン8.5 g (28 mmol) をII. 1. に記載の一般的手順に従って重合する。

収量: 5 g (59%)

元素分析:

22

計算値: C: 71.03 H: 7.95

実測値: C: 70.89 H: 8.03

TGA: 温度範囲190-240℃の範囲で約56%の減量が見出された。ジヒドロピランの除去の後、ポリマーは400℃より上で安定である。

DSC: 230℃において吸熱ピーク(モノマー分子当りジヒドロピラン2分子の除去)

GPC (THF): Mn=18500

Mw=57700

分子量分布3.1

紫外線吸収: 石英上のポリマーの1 μm厚フィルムは248 nmで0.1の吸収を示す。

[0091] II. 3. ポリ[3, 4-ビス(第三ブチルオキシカルボニルオキシ)スチレン]

3, 4-ビス(第三ブチルオキシカルボニルオキシ)スチレン22 g (65 mmol) を実施例 II. 1 に記載の一般的手順に従って重合する。

収量: 8.5 g (40%)

元素分析:

20 計算値: C: 64.27 H: 7.19

実測値: C: 64.24 H: 7.21

TGA: 150-180℃の温度範囲で約60%の減量が見出された。(両方の第三ブトキシカルボニル基の除去)

DSC: 176℃においてははっきりとした吸熱ピーク(モノマー分子当りジヒドロピラン2分子の除去)

GPC (THF): Mn=25000

Mw=102000

分子量分布4

30 紫外線吸収: 石英上のポリマーの1 μm厚フィルムは235-255 nmで0.1の吸収を示す。

[0092] II. 4. ポリ[3, 5-ビス(第三ブトキシカルボニルオキシ)スチレン]

3, 5-ビス(第三ブトキシカルボニルオキシ)スチレン35 g (104 mmol) を実施例 II. 1 に記載の一般的手順に従って重合する。

収量: 15 g (43%)

元素分析:

40 計算値: C: 64.27 H: 7.19

実測値: C: 64.24 H: 7.23

TGA: 160℃の温度範囲で約60%のはっきりとした減量が見出された。(両方の第三ブトキシカルボニル基の除去)

DSC: 174℃においてははっきりとした吸熱ピーク

GPC (THF): Mn=20000

Mw=70000

分子量分布3.5

紫外線吸収: 石英上のポリマーの1 μm厚フィルムは235-255 nmで0.1の吸収を示す。

50 [0093] III. 使用実施例

III.1.1. ポリ〔3, 4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ) スチレン〕 2.4 gおよびトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナートをシクロペンタノン170 gに溶解する。この溶液を0.5 μ mフィルターを通してろ過し、シリコンウェーハ上に塗布する。2000 rpmで20秒間のスピンコーティングにより、ウェーハ上に均質なフィルムを生成する。次に90℃で1分間乾燥する。得られたレジストフィルムは0.9 μ mの厚さを有する。該フィルムを次にクロム/石英マスクを通して波長254 nmの紫外線に露光する。1-3 mJ/cm²の露光エネルギーを要する。露光後、ウェーハをホットプレート上で90℃の温度で10-30秒加熱する。露光フィルムを次に、金属イオンを含まない水性アルカリ現像液〔マイクロポジット (Microposit) MF312〕で30ないし100秒間現像し、そして露光領域を洗い去る。脱イオン水で洗浄後、レジストを100℃で1分間乾燥する。走査型電子顕微鏡によるレジスト構造の分析では0.5 μ m構造の良好な解像度を示す。

【0094】III.2. 実施例III.1.の一般的手順に従って、フォトレジストフィルムをシクロペンタノン12 g中のポリ〔3, 4-ビス(第三ブトキシカルボニルオキシ) スチレン〕 2 gとトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセナート0.1 g溶液から製造する(スピンコーティング: 4000 rpm, 20秒, 乾燥: 2分間/120℃, 層厚: 0.95 μ m)。レジストフィル

ムを実施例III.1.で行ったと同様に露光し(254 nm, 3-4 mJ/cm²、露光後の焼付20秒/110℃)および現像する(セレクトィブラスト (selectiplast) PD 2007使用、その体積の2倍に水で稀釈)。0.5 μ mの構造が解像される。

【0095】III.3. 実施例III.1.の一般的手順に従って、フォトレジストフィルムをシクロペンタノン25 g中のポリ〔3, 5-ビス(第三ブトキシカルボニルオキシ) スチレン〕 5 gとトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセナート0.25 g溶液から製造する(スピンコーティング: 3500 rpm, 乾燥: 2分間/90℃, 層厚: 1.2 μ m)。レジストフィルムを実施例III.1.で行ったと同様に露光し(254 nm, 4-6 mJ/cm²)および現像する(マイクロポジット、シップレー社提供)。0.5 μ mの構造が解像される。

【0096】III.4. 実施例III.1.の一般的手順に従って、フォトレジストフィルムをシクロペンタノン12 g中のポリ〔3, 5-ビス(第三ブトキシカルボニルオキシ) スチレン〕 2 gとトリフェニルスルホニウムトリフラート0.1 g溶液から製造する(スピンコーティング: 3000 rpm, 乾燥: 2分間/90℃, 層厚: 1.05 μ m)。レジストフィルムを実施例III.1.で行ったと同様に露光し(254 nm, 10 mJ/cm²、露光後焼付2分間/90℃)および現像する(0.5N NaOH)。0.5 μ mの構造は解像される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C07D307/20

309/12

C08F212/12

222/40

226/02

G03F 7/039

H01L 21/027

H05K 3/06

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

7252-4C

7211-4J

7242-4J

7242-4J

6921-4E

7352-4M

H01L 21/30

301

R